

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-253736

(43)Date of publication of application : 21.09.1999

(51)Int.Cl.

B01D 53/02
B01D 53/04
B01J 20/18
F25J 3/08

(21)Application number : 11-006458

(71)Applicant : L'AIR LIQUIDE

(22)Date of filing : 13.01.1999

(72)Inventor : MILLET CYRILLE
BOURGEOIS PHILIPPE
KRAUS GEORGES
GABILLARD JEAN-PIERRE

(30)Priority

Priority number : 98 9800303 Priority date : 14.01.1998 Priority country : FR

(54) METHOD FOR PURIFYING AIR BY ADSORPTION BEFORE LOW TEMPERATURE DISTILLATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove carbon dioxide and, as the occasion demands, water and hydrocarbons, especially ethylene, which are contained in a gas flow to be subjected to a low temperature separation process, especially an air flow.

SOLUTION: In a method for separating at least carbon dioxide contained in a gas flow, preferably in air, at least carbon dioxide is adsorbed on zeolite X which has a Si/Al ratio of approximately 1-1.5 and contains at most 35% of K⁺ cations, 1-99% of Na⁺ cations, and at most 99% of Ca²⁺ cations. The method is implemented at -40-+80° C. As the occasion demands, impurities selected from water vapor and hydrocarbons, especially ethylene are also removed. The purified air can be further subjected to low temperature distillation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-253736

(43)公開日 平成11年(1999)9月21日

(51)Int.Cl.⁶
B 01 D 53/02
53/04

B 01 J 20/18

識別記号

F I
B 01 D 53/02
53/04

B 01 J 20/18

Z
G
B
D
E

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-6458

(22)出願日 平成11年(1999)1月13日

(31)優先権主張番号 9 8 0 0 3 0 3

(32)優先日 1998年1月14日

(33)優先権主張国 フランス (FR)

(71)出願人 591036572

レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
ブル・レテュード・エ・レクスプロワタ
シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
ード
フランス国、75321 パリ・セデクス 07、
カイ・ドルセイ 75

(72)発明者 シリル・ミレー

フランス国、75014 パリ、ブルバ
ル・モンバルナス、74

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

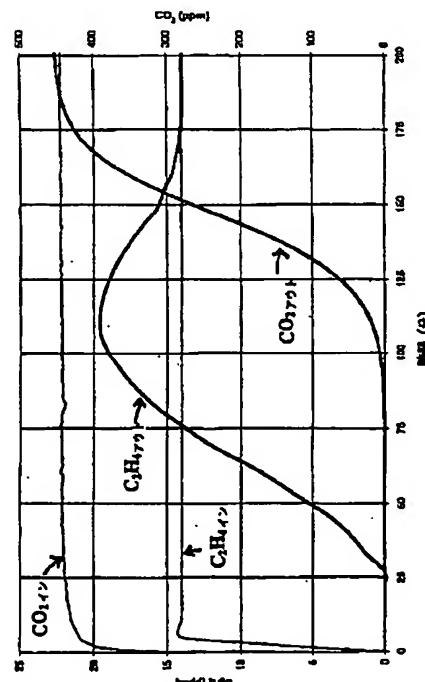
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温蒸留の前に吸着により空気を精製する方法

(57)【要約】

【課題】低温分離工程を受けねばならない気体流、特に空気の流れにおいて含まれるCO₂、および場合に応じて水分および炭化水素、例えば特にエチレンを除去することを目的として従来のプロセスを改善すること。

【解決手段】気体流、好ましくは空気中に含まれる少なくとも二酸化炭素(CO₂)を分離する方法であって、少なくとも二酸化炭素は、ほぼ1から1.5のS i/A比を有し、多くとも35%のK⁺カチオン、1ないし99%のNa⁺カチオンおよび多くとも99%のCa²⁺カチオンを含むゼオライトX上に吸着される方法。この方法は-40℃から+80℃の範囲の温度で実施される。場合に応じて、水蒸気および炭化水素、特にエチレンから選ばれる不純物もまた除去される。このように精製された空気は次いで、低温蒸留されることが可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 気体流中に含まれる少なくとも二酸化炭素(CO_2)を分離する方法であって、少なくとも二酸化炭素が、ほぼ1から1.5の範囲をとる Si/Al 比を有し、多くとも35%の K^+ カチオン、1ないし99%の Na^+ カチオンおよび1%から99%の Ca^{2+} カチオンを含むゼオライトX上に吸着される方法。

【請求項2】 気体流中に含まれる少なくとも二酸化炭素(CO_2)を分離する方法であって、少なくとも二酸化炭素が、ほぼ1から1.5の範囲をとる Si/Al 比を有し、0.01%から35%の K^+ カチオン、1ないし99%の Na^+ カチオンおよび多くとも99%の Ca^{2+} カチオンを含むゼオライトX上に吸着される方法。

【請求項3】 ゼオライトが、ほぼ1から1.15の範囲をとり、好ましくは約1である Si/Al 比を有することを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 ゼオライトが0.01%から25%の K^+ カチオン、好ましくは12%未満の K^+ カチオンを含むことを特徴とする請求項1ないし3の何れか1項記載の方法。

【請求項5】 ゼオライトが少なくとも50%の Ca^{2+} カチオン、好ましくは少なくとも66%の Ca^{2+} カチオンを含むことを特徴とする請求項1ないし4の何れか1項記載の方法。

【請求項6】 ゼオライトが80%から96%の Ca^{2+} カチオンを含むことを特徴とする請求項1ないし5の何れか1項記載の方法。

【請求項7】 ゼオライトが82から92%の Ca^{2+} カチオン、0から7%の K^+ カチオンおよび/または4から11%の Na^+ カチオンを含むことを特徴とする請求項1ないし6の何れか1項記載の方法。

【請求項8】 T SAおよびPSAプロセスからなる群より選択され、好ましくはT SAプロセスであることを特徴とする請求項1ないし7の何れか1項記載の方法。

【請求項9】 10^5 から 10^7 Paの範囲をとる吸着圧力を実施されることを特徴とする請求項1ないし8の何れか1項記載の方法。

【請求項10】 -40°C から $+80^\circ\text{C}$ の範囲の温度で、好ましくは 0°C から $+60^\circ\text{C}$ の範囲の温度で実施されることを特徴とする請求項1ないし9の何れか1項記載の方法。

【請求項11】 精製される気体流が空気であることを特徴とする請求項1ないし10の何れか1項記載の方法。

【請求項12】 水蒸気および炭化水素、特にエチレンからなる群より選択される少なくとも1種の不純物を除去する少なくとも1つの工程を具備することを特徴とする請求項1ないし11の何れか1項記載の方法。

【請求項13】 精製された空気の少なくとも一部を極低温で分離する少なくとも1つの工程を具備することを

特徴とする請求項1ないし12の何れか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気体流中に含まれる二酸化炭素を除去するための方法に関し、特に、空気の低温蒸留の前に、その二酸化炭素、および場合に応じて水蒸気および炭化水素不純物について空気を精製するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ある種の気体は工業的プロセスにおいて用いられる前に、まず、それが含む不純物が除去されねばならない。

【0003】従って、ほぼ250ppmから500ppmの二酸化炭素(CO_2)および可変量の水蒸気および炭化水素を含む大気空気は、前記空気を極低温で分離する何れかの操作、特に低温蒸留による前に、前記 CO_2 および場合に応じて H_2O および炭化水素不純物が除去されねばならない。

【0004】このことは、空気のそのような前処理が欠如していると、その中にある前記 CO_2 および場合に応じて H_2O および炭化水素不純物は低温で固化するであろうし、そのとき蒸留塔はブロックされるようになり、一方で設備の可能な損傷に導き、他方で窒素または酸素のような空気の様々な構成成分の不正確な分離に導くからである。

【0005】さらにその上、大気空気中に存在する傾向がある炭化水素は、いくつかの事例において、コールドボックス内の液体酸素中に集積しうるものであり、明らかな安全性の理由のために、その時は従って、プラントの何れの損傷をも防止するように可能な限り低いレベルに前記液体酸素中のその濃度を減少させる必要がある。

【0006】空気のような気体流中に含まれる前記 CO_2 および H_2O 不純物を除去するための第1の技術は、これらの不純物を冷凍することにある、すなわち前記不純物を低温で固体化または結晶化することにある。

【0007】しかしながら、この技術は、エネルギーと装備との両方の点できわめてコスト高である。

【0008】この技術の代替技術は、適切な吸着剤上に不純物を吸着することにより処理される気体流中に含まれる二酸化炭素および場合に応じて水分を除去することである。

【0009】ゼオライトタイプの材料は、気体分離のための吸着プロセスにおいて最も一般的に用いられる吸着剤である。

【0010】従って、刊行物US-A-3,885,927は、バリウムカチオンにより少なくとも90%交換されたゼオライトXの使用を記載し、そのゼオライトは、ナトリウムカチオンのみを含むゼオライトXよりもほぼ40%大きい CO_2 吸着能力を有する。

【0011】さらにその上、刊行物EP-A-0, 284, 850は、そのSi/A1比が1から2.5の範囲をとるフォージャサイトタイプのゼオライト上に吸着させることにより気体流を精製するためのプロセスを記載し、そのフォージャサイトは、ストロンチウムまたはバリウムカチオンのような2価カチオンにより少なくとも90%交換されている。

【0012】その上、刊行物US-A-4, 775, 396は、亜鉛、希土類、水素およびアンモニウムからなる群のカチオンにより少なくとも20%交換され、アルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオンにより多くとも80%交換されたフォージャサイトタイプのゼオライトを含む固定された吸着床上のPSA(圧力スイング吸着)プロセスによる、窒素、水素およびメタンのような非酸性気体において含まれる二酸化炭素の優先的吸着を記載する。

【0013】刊行物FR-A-2, 335, 258については、これは、-40ないし+4°Cの温度でAタイプまたはXタイプのゼオライト上での不純物の吸着により、窒素、水素、アルゴンおよび/または酸素を含み、一酸化炭素、二酸化炭素および水不純物を含有する気体混合物を精製するためのプロセスを記載する。

【0014】その刊行物は、カルシウムイオンにより70から82%交換され、多くとも1のSi/A1比を有するAタイプのゼオライトおよび1.15ないし1.5のSi/A1比を有する交換されているかまたは交換されていないXタイプのゼオライトを記載する。

【0015】通常は、そのSi/A1比が1.15未満であるXタイプのゼオライトはLSX(Low Silica X-zeolites)またはシリカ枯渇(シリカーデブリーテッド)ゼオライトと呼ばれる。

【0016】同様に、刊行物EP-A-0, 718, 024は、ほぼ-50°Cないし+80°Cの温度で、そのSi/A1比が多くともほぼ1.15であるゼオライトX上でのCO₂の吸着による気体流中に含まれるCO₂の除去を記載する。その刊行物は更に、交換されていないかまたはリチウムおよびカルシウム若しくは希土類カチオンで交換されているXまたはLSXタイプのゼオライトを用いることにより得られる結果を記載している。

【0017】更に、50から95%のリチウムカチオン、4から50%のアルミニウム、セリウム、ランタンまたは混合されたランタノイドカチオン、および0から15%の他のカチオンを含むXタイプのゼオライトの使用を記載する刊行物EP-A-0, 667, 183についてもまた言及がなされる。

【0018】さらにその上、様々の交換されたかまたは交換されていないゼオライトにより気体混合物を精製するためのプロセスを記載する刊行物GB-A-1, 589, 213、US-A-5, 258, 058およびGB-A-1, 551, 348もまた存在する。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吸着装置の体積、それゆえ用いられる吸着剤の量を減少させ、吸着剤床の損失水頭を小さくし、吸着剤の再生時間を減少させ、および/またはコストを減少させることを可能とするように、続く低温分離工程を受けねばならない気体流、特に空気の流れにおいて含まれるCO₂、および場合に応じて水分および炭化水素、例えば特にエチレンを除去することを目的として従来のプロセスを改善することである。

【0020】つまり、精製される空気の流れにおいて含まれるいくつかの不純物に有効な停止を与えることは、その吸着特性が公正に選ばれ、そのコストが所定の工業的ユニットについて経済的に許容可能である吸着剤を用いることを必要とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】それゆえ本発明は、少なくとも二酸化炭素が、ほぼ1から1.5の範囲をとるSi/A1比を有し、多くとも35%のK⁺カチオン、1ないし99%のNa⁺カチオンおよび1から99%のCa²⁺カチオンを含むゼオライトX上に吸着される、気体流中に含まれる少なくとも二酸化炭素(CO₂)を分離するための方法に関する。

【0022】もう1つの側面によれば、本発明は、少なくとも二酸化炭素が、ほぼ1から1.5の範囲をとるSi/A1比を有し、0.01%から35%のK⁺カチオン、1ないし99%のNa⁺カチオンおよび多くとも99%のCa²⁺カチオンを含むゼオライトX上に吸着される、気体流中に含まれる少なくとも二酸化炭素(CO₂)を分離するための方法にもまた関する。

【0023】

【発明の実施の形態】場合に応じて、本発明の方法は1以上の以下の特徴を具備しうる。

【0024】一ゼオライトは1から1.15、好ましくはほぼ1から1.10の範囲をとり、好ましくは約1であるSi/A1比を有する。

【0025】一ゼオライトは0.01%から25%のK⁺カチオンおよび好ましくは12%未満のK⁺カチオンを含む。

【0026】一ゼオライトは少なくとも50%のCa²⁺カチオン、好ましくは少なくとも66%のCa²⁺カチオンおよび好ましくは80から96%のCa²⁺カチオンを含む。

【0027】一ゼオライトは82から92%のCa²⁺カチオン、0から7%のK⁺カチオンおよび/または4から11%のNa⁺カチオンを含む。

【0028】一ゼオライトは更に、リチウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、銅、銀、マグネシウム、ガリウムおよびゲルマニウムカチオンの間から選ばれる少なくとも1種の他のカチオンを含む。

【0029】一吸着は、少なくとも1基の吸着装置および、好ましくは2基の吸着装置、好ましくは並列で操業する2基の吸着装置で実施される。

【0030】- -40℃から+80℃、好ましくは0℃から60℃の範囲の温度で実施される。

【0031】- T S AおよびP S Aプロセスからなる群より選択され、好ましくはT S Aプロセスである。

【0032】- 10^5 から 10^7 Pa、好ましくは 3×10^5 から 6×10^6 Pa の範囲の吸着圧力で実施される。

【0033】一吸着剤を再生する少なくとも1つの工程を具備する。

【0034】一精製される気体流は空気である。本発明の文脈において、「空気」は、外部の大気周囲空気または建物若しくは囲いの内部に捕獲された空気を意味すると理解されるべきであり、それは加熱されうるかまたは加熱され得ず、その周囲空気は、場合に応じて酸化的触媒作用若しくは少なくとも部分的な前乾燥のような前処理または、例えば、特に酸素若しくは窒素の付加または除去のような1以上のその構成成分のその含有量の改変を受けうる。

【0035】一水蒸気および炭化水素、特にエチレンからなる群より選択される少なくとも1種の不純物を除去する少なくとも1つの工程を具備する。

【0036】一精製された空気の少なくとも一部を極低温で分離する少なくとも1つの工程、好ましくは窒素、アルゴンおよび/または酸素を回収する精製された空気を低温蒸留する工程を具備する。

【0037】

【実施例】本発明はこれから、例示として与えられるが限定を含意しない実施例を補助としてより詳細に記載される。

【0038】実施例1：L S Xゼオライトの合成
L S Xゼオライトともまた呼ばれる1. 15以下のS i/A 1比を有するフォージャサイト構造のゼオライトXの合成は、例えば、刊行物G B-A-1, 580, 928において記載されるもののような通常の様式でなされる。

【0039】得られるL S Xゼオライトは、10から40%の、一般的には20から30%の、カリウムカチオンおよび60から90%のナトリウムカチオンを含む。しかしながら、他のカチオンの任意の存在は排除されるべきではない。

【0040】ナトリウムおよびカリウムイオンの両方を含むL S Xゼオライトは通常、N a K L S Xゼオライトと呼ばれる。

【0041】このように合成されたN a K L S Xゼオライトから出発して、通常のイオン交換プロセスによりそのカリウムおよび/またはナトリウムカチオンについてそのゼオライトについての含有量を変化させることは可

能である。

【0042】例えば、上記プロセスを用いて得られたL S Xゼオライトにおけるナトリウムカチオンの量を増加させるために、ついでイオン交換プロセスが、それが含むカリウムカチオンの少なくとも一部を除去するように実施され、それらのカリウムカチオンはナトリウムカチオンにより置換される。

【0043】従って、例えば30%のK⁺イオンおよび70%のNa⁺イオンを含むN a K L S Xから出発して、例えば、塩化ナトリウムの溶液で出発N a K L S Xゼオライトを処理することにより10%のK⁺イオンおよび90%のNa⁺イオンを含むN a K L S Xを得ることが可能である。

【0044】同様に、カルシウムカチオンのような1以上の他の金属のカチオンをN a K L S Xに含ませるために、ついで、予め決められたレベルの交換を得るように、カルシウムカチオンで出発N a K L S Xにおいて含まれるカリウムおよび/またはナトリウムカチオンの少なくとも一部を置換するようにイオン交換プロセスが実施される。従って、以前のように、N a K L S Xから出発して、C a N a K L S Xが得られる、すなわち、K⁺および/またはNa⁺カチオン置換によりそれに前記カルシウムイオンを導入することにより、カルシウムイオンもまた含むN a K L S Xが得られる。

【0045】つまり、後に見るであろう様に、ゼオライトが空気のような気体流において含まれるCO₂を除去することを意図するP S AまたはT S Aタイプのプロセスにおいて用いられるとき、L S Xゼオライトにおいて含まれるカチオンの様々なタイプおよびそのそれぞれの比率(交換のレベル)は、特にゼオライトのCO₂吸着能力および/またはエチレン吸着能力について有意な影響を有する。

【0046】実施例2

400 ppmのCO₂で人工的に汚染された窒素が、6×10⁵ Paの圧力、25℃の温度および2. 4 N m³/hの流量で、30 mm直径の実験室用吸着装置内でゼオライト粒子との接触にもたらされる。

【0047】第1の試験は、ほぼ10%未満のK⁺カチオンを含み、残留カチオンがNa⁺カチオンであるN a K L S Xタイプのゼオライトを用いて実施される。

【0048】第2の試験は、1. 25より大きいS i/A 1比を有し、本質的にナトリウムカチオンを含む通常の13Xタイプのゼオライトを用いて実施される。

【0049】結果を比較して後、試験1で用いられたL S Xゼオライトは、第2の試験で用いられた通常の13Xタイプのゼオライトと比較して吸着性能においてほぼ43%の増加に達することを可能とすることが分かる。

【0050】このことは、N a K L S Xゼオライトが用いられるとき、CO₂漏出時間はほぼ172分であり、一方、13Xゼオライトでは、たった120分の終わり

でCO₂漏出が存在するからである。「漏出時間」という術語は、吸着操作の開始と吸着剤の床の下流でのCO₂の出現との間の時間を称する。

【0051】この比較実施例は、通常のゼオライトに対するNaKLSXタイプのゼオライトの優越性を例証する。

【0052】実施例3

実施例2に同様の様式において、ほぼ350 ppmのCO₂を含む空気の流れが、一方で本発明によるNaKLSXゼオライトと、他方で通常の13Xゼオライトとの接触にもたらされる。

【0053】得られた結果は実施例2におけるものと同様である。

【0054】実施例4

CO₂以外に、大気空気は、前記空気の低温蒸留を実施する前に除去する必要がある他の不純物、すなわち、特に、水蒸気および/またはエチレン(C₂H₄)タイプの不純物を含む。

【0055】これは、エチレンは、工業的製造用地上の大気空気においてしばしば見出され、特に、通常の吸着剤上でCO₂よりさらに大きな困難性を伴って吸着される特徴を有し、従って、それについて極低温空気分離ユニットの場合において集積と爆発の危険が存在する炭化水素であるからである。

【0056】水蒸気タイプの不純物の除去は、直接に本発明によるLSXゼオライトの床上または、例えばゼオライトもしくはアルミナもしくはシリカゲルの床のようなLSXゼオライトの床の上流に配置される乾燥剤粒子の床上の何れかで吸着により達成される。

【0057】同様の様式において、精製される空気の流れにおいて見出されやすいエチレン不純物の除去は以下の何れかで実施されうる、すなわち、一直接に、例えば、50%未満のカルシウムカチオンを含み、残りのカチオンはナトリウムおよびカリウムカチオンであるLSXゼオライトのような本発明のLSXゼオライトの床上で、または、一その床は本発明によるLSXゼオライトの床の上流に配置される、好ましくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび/またはバリウムカチオンを含む通常のX、LSXまたはAタイプのゼオライトの床上で。

【0058】450 ppmのCO₂およびほぼ15 ppmのエチレンを含む空気の流れに対し実施例3におけるものと同様の条件の下で実施された試験は、カルシウムカチオンで60%交換されたCaNaKLSXゼオライトの単一の床が前記C₂H₄およびCO₂不純物が停止することを可能とするけれども、これらの2つのタイプの不純物を停止するために異なる種類のゼオライトの2つの床を提供することが可能であることを示した。すなわち、例えば第1の床は主にエチレンを停止させるためにカルシウムカチオンにより96%交換された10X

ゼオライト(図1)からなり、下流に存在する第2の床は主にCO₂を停止させるために本発明によるLSXゼオライト(図2)からなる。

【0059】特に、図1は、Ca²⁺イオンで96%交換され、他のイオンは本質的にNa⁺および/またはK⁺イオンであるゼオライトX(本発明によるNaKCaLSX、NaCaLSXまたはKCaLSXゼオライト)上に、X軸上にプロットされた時間(分における)にわたってY軸上にプロットされた吸着されるCO₂およびC₂H₄の量(ppmにおける)を示す。

【0060】同様に、図2は、本発明によるNaKLSXタイプのゼオライト上に時間(分における)にわたって吸着されるCO₂およびC₂H₄の量(ppmにおける)を図式的に示す。

【0061】比較として、図3に関しては、これは本発明による通常の13Xタイプのゼオライト上に時間(分における)にわたって吸着されるCO₂およびC₂H₄の量を示す。

【0062】図1から3の曲線について、「C₂H₄イン」および「CO₂イン」は精製ゾーンに入る、すなわち精製前のC₂H₄およびCO₂のそれぞれの量を表し、「C₂H₄アウト」および「CO₂アウト」は精製ゾーンを出て行く、すなわち精製後のC₂H₄およびCO₂のそれぞれの量を表すことが特記されるべきである。

【0063】更にその上、図1から3により示される試験において用いられる吸着剤の床の深さは、それぞれ、80cm、35cmおよび20cmである。

【0064】もしLSXゼオライトの単一床がCO₂およびエチレンの両方を停止させるために用いられるならば、前記ゼオライトの製造コスト、従って空気分離プロセスのコストを減少させるように、同時に漏出するCO₂およびエチレンについてちょうど必要かつ十分なカルシウムカチオンの量、すなわちほぼ30から80%のカルシウムカチオンを含むCaNaKLSXゼオライトを用いることが好ましく、他のカチオンは主にカリウムおよび/またはナトリウムカチオンである(図2)ことが図1から3から特に明らかである。

【0065】上記のように、精製される気体流において存在しうる水蒸気を除去するように、吸着剤の2つの上記の床の上流に、アルミナ粒子、シリカゲル粒子またはゼオライト粒子のような乾燥剤粒子の床を配置することが好ましい。

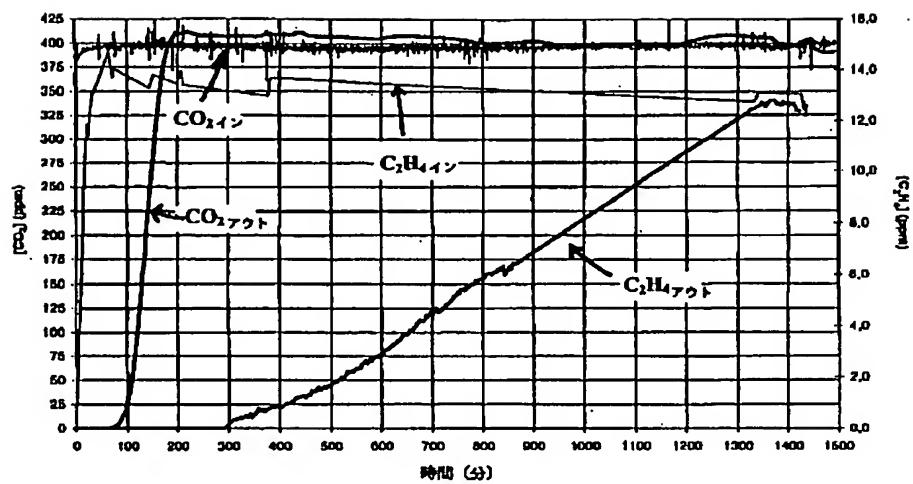
【図面の簡単な説明】

【図1】10Xゼオライトによる不純物の吸着を示すグラフ図である。

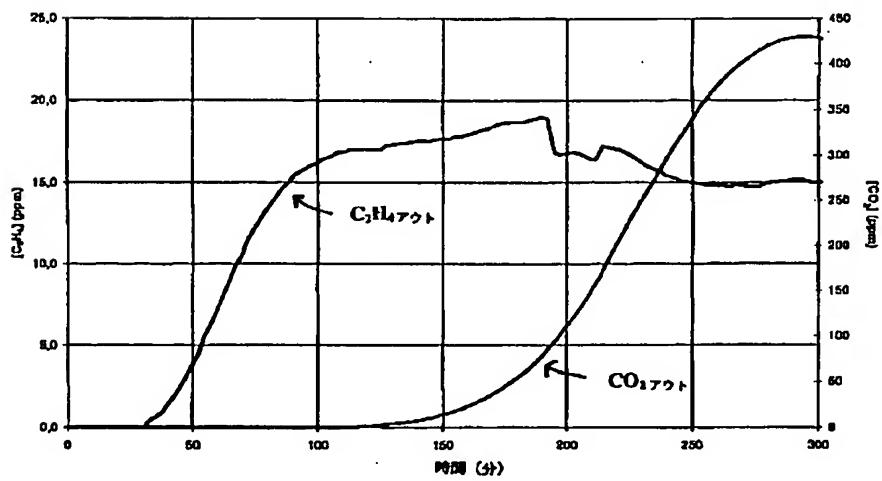
【図2】本発明によるLSXゼオライトによる不純物の吸着を示すグラフ図である。

【図3】本発明による13Xタイプのゼオライトによる不純物の吸着を示すグラフ図である。

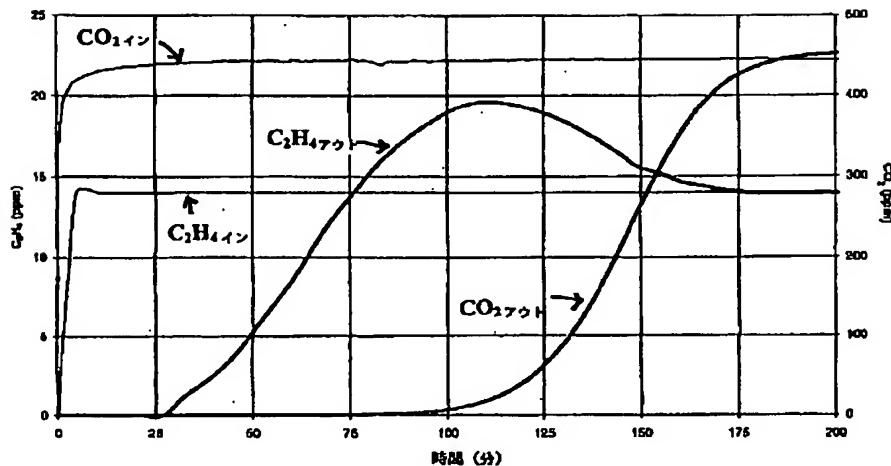
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

F 25 J 3/08

識別記号

F I

F 25 J 3/08

(72) 発明者 フィリップ・ブルジョア

フランス国、75017 パリ、ブールバ
ル・ペレール、137

(72) 発明者 ジョルジュ・クラウス

フランス国、75006 パリ、リュ・リット
レ、12

(72) 発明者 ジャン-ピエール・ガビラール

フランス国、78610 オファルギス、ア
レ・ジョリー・マルドル、13